

## 2010 年度 LC/MS/MS 法による残留農薬検査結果について

河野裕子 高野美紀子 神尾典子 大野金男  
理化学課

### 要 旨

2010 年度に県内で収去された農産物について LC/MS/MS 法による残留農薬検査を実施した。その結果、53 農産物 240 検体中 31 農産物 82 検体から延べ 136 農薬が検出され、検出率は 34.2 %であった。検体数に対する農薬検出率を産地別にみると、県内産が 35.3 %、県外産が 34.1 %、輸入が 30.6 %であった。検出された農薬の濃度は、基準値を超えたものはなかった。検出農薬の用途別では、殺虫剤であるイミダクロプリド及び殺菌剤であるボスカリドの検出率が高かった。

キーワード：残留農薬，農産物，LC/MS/MS，一斉試験法

#### はじめに

2006 年 5 月より、食品に残留する農薬、飼料添加物又は動物用医薬品を原則全て規制する、いわゆる「ポジティブリスト制度」が施行された。県内に流通する食品の安全性を確保するため、当所では県の食品安全対策事業の一環として、GC/MS 法<sup>1)</sup>による農産物中の残留農薬検査を実施してきた。2009 年度には、LC/MS/MS 法による一斉分析法を検討し、新たに 67 農薬の分析法を確立した<sup>2)</sup>。今年度から GC/MS 法による分析に加えて、LC/MS/MS 法によって、県内に流通している 23 農薬について検査を行った。2010 年度の検査結果をまとめたので報告する。

#### 材料及び方法

##### 1 試料

食品安全対策事業において、2010 年 4 月から 2011 年 3 月までに収去された 53 農産物 240 検体（県内産 42 農産物 150 検体、県外産 22 農産物 41 検体、輸入 23 農産物 49 検体）を対象とした。

##### 2 検査項目

表 1 に示した 23 農薬について実施した。

##### 3 試薬

###### 1) 標準品

和光純薬工業製，林純薬工業製及び SIGMA-ALDRICH 社製を用いた。

表 1 検査項目

アゾキシストロピン	チアクロプリド
イミダクロプリド	チアメトキサム
インドキサカルブ	テブフェノジド
オキサジクロメホン	テフルベンズロン
カルバリル	フェンピロキシメート
クロチアニジン	フルフェノクスロン
シアゾファミド	ヘキシチアゾクス
シフルフェナミド	ペントキサゾン
シプロジニル	ボスカリド
シメコナゾール	リニユロン
シラフルオフェン	ルフェヌロン
スピノサド	

###### 2) 試薬等

試薬は、和光純薬工業製を使用した。

アセトニトリルは、液体クロマトグラフ分析用及び残留農薬・PCB 試験用 5000 を、メタノールは液体クロマトグラフ分析用を、トルエン及びアセトンは残留農薬・PCB 試験用 5000 を使用した。塩化ナトリウム、無水硫酸ナトリウムは残留農薬試験用を、リン酸水素二カリウム及びリン酸二水素カリウムは特級を使用した。10mol/L 酢酸アンモニウム溶液は遺伝子工学用を使用した。

水は、超純水を使用した。

固相カラムは、GLSciences 社製の GL-Pak GC/NH2 カラム(500mg/500mg)及び Varian 社製メガボンドエリート C18 カラム(1,000mg)を使用した。

4 装置

液体クロマトグラフは Waters 社製 ACQUITY Ultra Performance LC を、質量分析計は同社製 TQ Detector を使用した。

5 試験溶液の調製

フローチャートを図 1 に示した。

細切均一化した試料をアセトニトリル抽出し、塩析した後、果実、野菜についてはそのまま、穀類、豆類については C18 カラムで精製後、脱水し、GC/NH2 カラムで精製を行い、LC/MS/MS で定量、確認を行った。定量下限値は果実、野菜については 0.001ppm、穀類、豆類については 0.005ppm である。

6 分析条件

1) カラム：Waters 社製 ACQUITY UPLC BEH C18 (内径 2.1mm, 長さ 100mm, 粒径 1.7µm)

2) カラム温度：40 °C

3) 移動相 A：5mmol/L 酢酸アンモニウム溶液

移動相 B：5mmol/L 酢酸アンモニウムメタノール溶液

4) 移動相流量：0.3mL/分

5) 移動相条件：表 2 に示す

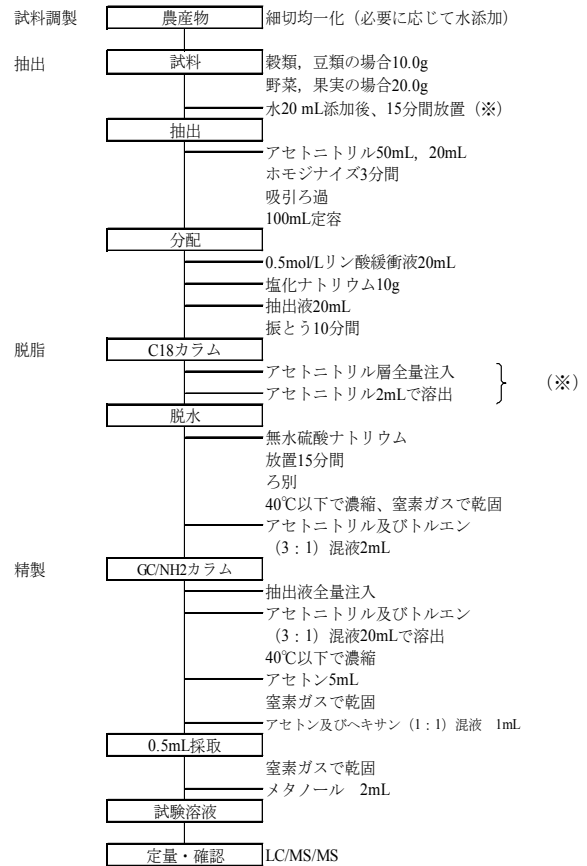
6) 注入量：5µL

7) イオン化モード：ESI

8) 測定方法：MRM

表 2 移動相条件

時間 (分)	A 液 (%)	B 液 (%)
0	90	10
2	50	50
11	20	80
12.5	2	98
14	2	98
14.1	90	10



(※) は穀類、豆類の場合のみ実施

図 1 フローチャート

結果

1 農産物別の農薬検出状況

農産物別農薬検出状況を表 3 に示した。53 農産物 240 検体中 31 農産物 82 検体から、延べ 136 農薬が検出され、検出率は 34.2 %であった。農産物区分別検出率は、果実類が 74 検体中 34 件 45.9 %と高く、野菜類が 160 検体中 47 件 29.4 %、穀類が 8 検体中 1 件 12.5 %、豆類が 2 検体中 0 件であった。

1) 県内産農産物

42 農産物 150 検体中 23 農産物 53 検体から、延べ 85 農薬が検出され、検出率は 35.3 %であった。農産物区分別でみると、果実類では、りんご及び日本なしが 5 検体中 4 件、いちご及びももが 4 検体中 3 件、ぶどうが 3 検体中 3 件と検出率が高かった。野菜類では、きゅうりが 7 検体中 6 件、ピーマン及びほうれんそうが 5 検体中 3 件と農薬の検出率が高かった。また穀類では、玄米が 6 検体中 1 検体から農薬が検出されたまた、2 種類以上の

表3 農産物別農薬検出状況.

分類	農産物名	県内産			県外産			輸入		
		検体数	農薬検出 検体数	検出延べ 農薬数	検体数	農薬検出 検体数	検出延べ 農薬数	検体数	農薬検出 検体数	検出延べ 農薬数
穀類	玄米	6	1	1	0	0	0	0	0	0
	とうもろこし	0	0	0	0	0	0	2	0	0
豆類	大豆	2	0	0	0	0	0	0	0	0
果 実 類	いちご	4	3	4	0	0	0	1	0	0
	梅	2	0	0	2	1	1	0	0	0
	オレンジ	0	0	0	0	0	0	4	1	1
	かき	4	0	0	0	0	0	0	0	0
	キウイフルーツ	4	0	0	0	0	0	3	0	0
	グレープフルーツ	0	0	0	0	0	0	4	1	1
	さくらんぼ	2	2	2	1	1	1	1	1	1
	すもも	2	0	0	0	0	0	0	0	0
	西洋なし	3	2	3	2	2	4	0	0	0
	日本なし	5	4	10	0	0	0	0	0	0
	バナナ	0	0	0	0	0	0	4	3	4
	ぶどう	3	3	6	2	2	4	0	0	0
	ブルーベリー	0	0	0	0	0	0	1	1	1
	みかん	0	0	0	3	0	0	0	0	0
	もも	4	3	5	0	0	0	0	0	0
	りんご	5	4	9	0	0	0	0	0	0
	レモン	0	0	0	0	0	0	4	0	0
野 菜 類	アスパラガス	6	2	3	0	0	0	2	0	0
	えだまめ	2	0	0	1	1	1	3	1	2
	えのきたけ	1	0	0	0	0	0	0	0	0
	かぶ(根)	2	0	0	0	0	0	0	0	0
	かぼちゃ	3	0	0	2	0	0	1	0	0
	カリフラワー	1	0	0	1	0	0	0	0	0
	かんしょ	0	0	0	2	0	0	0	0	0
	キャベツ	3	0	0	2	0	0	0	0	0
	きゅうり	7	6	14	1	1	2	0	0	0
	ごぼう	2	1	1	3	0	0	1	0	0
	さといも	2	0	0	1	1	1	4	0	0
	しいたけ	3	0	0	0	0	0	2	0	0
	しゅんぎく	6	2	2	0	0	0	0	0	0
	だいこん(根)	4	0	0	2	0	0	0	0	0
	たまねぎ	0	0	0	2	0	0	1	0	0
	トマト	4	2	2	1	1	1	0	0	0
	なす	4	2	3	2	2	2	0	0	0
	なめこ	2	0	0	0	0	0	0	0	0
	にら	6	2	2	0	0	0	0	0	0
	にんじん	2	1	1	3	0	0	1	1	1
	にんにく	0	0	0	2	0	0	3	0	0
	ねぎ	5	1	1	0	0	0	0	0	0
	はくさい	3	0	0	0	0	0	0	0	0
	ばれいしょ	6	0	0	2	0	0	0	0	0
	ピーマン	5	3	5	2	2	10	2	2	9
	ブロッコリー	4	0	0	0	0	0	2	2	2
	ほうれんそう	5	3	4	0	0	0	1	1	1
未成熟いんげん	5	2	2	0	0	0	1	0	0	
未成熟えんどう	3	1	1	0	0	0	1	1	1	
ミツバ	2	2	3	0	0	0	0	0	0	
ミニトマト	3	1	1	0	0	0	0	0	0	
レタス	3	0	0	0	0	0	0	0	0	
れんこん	0	0	0	2	0	0	0	0	0	
計		150	53	85	41	14	27	49	15	24

農薬が検出された農産物は、24 検体あり、最も多く検出された農産物は、日本なし及びきゅうりの4 農薬であった。

2) 県外産農産物

22 農産物 41 検体中 10 農産物 14 検体から、延べ 27 農薬が検出され、検出率は 34.1 %であった。農産物区分別でみると、果実類では、梅、さくらんぼ、西洋なし及びぶどう

で農薬が検出された。野菜類では、えだまめ、きゅうり、さといも、トマト、なす及びピーマンで農薬が検出された。また、2種類以上の農薬が検出された農産物は、6検体あり、最も多く検出された農産物は、ピーマンの5農薬であった。

3) 輸入農産物

23農産物49検体中11農産物15検体から、延べ24農薬が検出され、検出率は30.6%であった。農産物区別でみると、果実類では、オレンジ、グレープフルーツ、さくらんぼ、バナナ及びブルーベリーで農薬が検出された。野菜類では、えだまめ、にんじん、ピーマン、ブロッコリー、ほうれんそう及び未成熟えんどうで農薬が検出された。また、2種類以上の農薬が検出された農産物は、4検体あり、最も多く検出された農産物は、ピーマンの5農薬であった。

2 農薬別検出状況

用途別農薬検出状況を表4に示した。23農薬のうち19種類延べ136農薬を検出し、イミダクロプリド及びボスカリドは20検体以上から検出し、検出率が高かった。

表4 用途別農薬検出状況

用途	農薬名	農薬検出 検体数	計		
殺菌剤	アゾキシストロビン	17	49		
	シアゾファミド	2			
	シフルフェナミド	1			
	シプロジニル	8			
	シメコナゾール	1			
	ボスカリド	20			
	イミダクロプリド	28			
殺虫剤	インドキサカルブ	2	85		
	カルバリル	0			
	クロチアニジン	17			
	シラフルオフェン	2			
	スピノサド	2			
	チアクロプリド	4			
	チアメトキサム	12			
	テブフェンジド	1			
	テフルベンズロン	0			
	フェンピロキシメート	6			
	フルフェノクスロン	7			
	ヘキシチアゾクス	1			
	ルフェヌロン	3			
	除草剤	オキサジクロメホシ		0	2
		ペントキサゾン		0	
リニュロン		2			
計		136	136		

表5 農薬別検出状況(県内産)

農薬名	用途	検出された 農産物名	検体数	検出値 (ppm)	基準値 (ppm)
アゾキシストロビン	殺菌剤	アスパラガス	1	0.004	2
		いちご	3	0.006 ~ 0.21	10
		きゅうり	1	0.011	1
		にら	2	0.002, 0.023	5
		ぶどう	2	0.004	10
		ミツバ	2	0.93, 1.3	5
イミダクロプリド	殺虫剤	きゅうり	2	0.002, 0.003	1
		玄米	1	0.011	1
		なす	2	0.006, 0.008	0.5
		日本なし	1	0.001	1
		ピーマン	3	0.002 ~ 0.007	3
		ぶどう	3	0.003 ~ 0.014	3
		ほうれんそう	1	0.004	2.5
		もも	1	0.072	0.5
		りんご	1	0.001	0.5
		トマト	1	0.008	0.5
インドキサカルブ	殺虫剤	アスパラガス	1	0.081	0.7
		ごぼう	1	0.002	0.02
		しゅんぎく	1	0.002	0.2
		西洋なし	1	0.001	1
		なす	1	0.003	1
		日本なし	2	0.021, 0.047	1
		ねぎ	1	0.001	0.7
		ミニトマト	1	0.001	3
		もも	1	0.023	0.7
		きゅうり	1	0.041	0.7
シアゾファミド	殺菌剤	ほうれんそう	1	0.61	25
		日本なし	1	0.006	5
シプロジニル	殺菌剤	ぶどう	1	0.002	5
		りんご	4	0.003 ~ 0.07	5
		きゅうり	1	0.001	0.3
		シラフルオフェン	2	0.002, 0.02	1
チアクロプリド	殺虫剤	西洋なし	1	0.002	2
		りんご	1	0.002	2
チアメトキサム	殺虫剤	きゅうり	4	0.002 ~ 0.008	0.5
		西洋なし	1	0.002	1
		日本なし	2	0.001, 0.053	1
		未成熟えんどう	1	0.002	0.02
テブフェンジド	殺虫剤	もも	1	0.002	0.5
		フェンピロキシメート	1	0.003	0.5
フルフェノクスロン	殺虫剤	きゅうり	1	0.003	0.5
		未成熟いんげん	2	0.001, 0.048	2.0
		しゅんぎく	1	0.062	10
		ほうれんそう	2	0.022, 0.11	10
ヘキシチアゾクス	殺虫剤	ミツバ	1	0.001	10
		きゅうり	1	0.02	1
ボスカリド	殺菌剤	きゅうり	3	0.001 ~ 0.009	5
		さくらんぼ	2	0.064, 0.1	3
		トマト	1	0.001	5
		日本なし	2	0.004, 0.015	3.0
リニュロン	除草剤	もも	2	0.009, 0.016	1.7
		りんご	3	0.004 ~ 0.017	3.0
		アスパラガス	1	0.001	7
ルフェヌロン	殺虫剤	にんじん	1	0.13	1
		ピーマン	2	0.008, 0.03	1

1) 県内産農産物

農薬別の検出状況を表5に示した。検出農薬は17種類あり、最も多く検出されたのは、イミダクロプリドで15検体から検出された。次いでボスカリドが13検体、アゾキシストロビン11検体、クロチアニジンが10検体から検出された。検出された85検体のうち、基準値を超えるものはなかった。

2) 県外産農産物

農薬別の検出状況を表6に示した。検出農薬は11種類であり、最も多く検出されたのは、アゾキシストロビンで5検体から検出された。次いでクロチアニジン及びボスカリド

が4検体から検出された。検出された27検体のうち、基準値を超えるものはなかった。

表6 農薬別検出状況（県外産）

農薬名	用途	検出された農産物名	検体数	検出値 (ppm)	基準値 (ppm)
アゾキシストロピン	殺菌剤	梅	1	0.002	1.5
		西洋なし	1	0.017	2
		トマト	1	0.002	3
イミダクロプリド	殺虫剤	ピーマン	2	0.054, 0.1	3
		ピーマン	1	0.001	3
クロチアニジン	殺虫剤	ぶどう	1	0.2	3
		きゅうり	1	0.001	2
シフルフェナミド	殺菌剤	西洋なし	2	0.003, 0.013	1
		ピーマン	1	0.015	3
		ピーマン	1	0.003	1
シプロジニル	殺菌剤	ぶどう	2	0.004, 0.6	5
スピノサド	殺虫剤	ピーマン	2	0.002, 0.008	2
チアクロプリド	殺虫剤	ぶどう	1	0.022	5
チアメトキサム	殺虫剤	さといも	1	0.006	0.3
フェンピロキシメート	殺虫剤	えだまめ	1	0.07	2.0
		なす	1	0.001	0.5
フルフェノクスロン	殺虫剤	きゅうり	1	0.006	2
		ピーマン	2	0.003, 0.042	1
ボスカリド	殺菌剤	さくらんぼ	1	0.21	3
		西洋なし	1	0.046	3.0
		なす	1	0.002	2
		ピーマン	1	0.009	10

3) 輸入農産物

農薬別の検出状況を表7に示した。検出農薬は8種類であり、最も多く検出されたのは、イミダクロプリドで11検体から検出された。次いでクロチアニジン、チアメトキサム及びボスカリドで3検体から検出された。検出された24検体のうち、基準値を超えるものはなかった。

表7 農薬別検出状況（輸入）

農薬名	用途	検出された農産物名	検体数	検出値 (ppm)	基準値 (ppm)
アゾキシストロピン	殺菌剤	ピーマン	1	0.021	3
イミダクロプリド	殺虫剤	えだまめ	1	0.052	2.5
		オレンジ	1	0.002	1
		グレープフルーツ	1	0.004	1
		バナナ	1	0.002	0.05
		ピーマン	2	0.004, 0.045	3
		ブルーベリー	1	0.006	3.5
		ブロッコリー	2	0.004, 0.01	5
インドキサカルブ	殺虫剤	ほうれんそう	1	0.002	2.5
		未成熟えんどう	1	0.01	3.5
クロチアニジン	殺虫剤	えだまめ	1	0.025	1
チアクロプリド	殺虫剤	バナナ	1	0.029	1
		ピーマン	2	0.011, 0.015	3
チアメトキサム	殺虫剤	ピーマン	1	0.002	5
		バナナ	1	0.013	0.7
ボスカリド	殺菌剤	ピーマン	2	0.026, 0.033	1
		さくらんぼ	1	0.049	3
		にんじん	1	0.006	0.7
ルフェスロン	殺虫剤	ピーマン	1	0.15	10
		バナナ	1	0.002	0.02

まとめ

1 2010年度（2010年4月～2011年3月）

の農産物別農薬検出状況は、53農産物240検体中32農産物82検体から、延べ136農薬が検出され、検出率は34.2%であった。

2 農産物区分別検出率は、果実類が最も高く、次いで野菜類、穀類の順であった。

3 検出された農薬の濃度は、基準値を越えたものはなかった。

4 検出された農薬のうち、イミダクロプリド及びボスカリドの検出率が高かった。

引用文献

- 1) 食安発第0124001号 厚生労働省医薬品食品安全部長通知：2005/1/24
- 2) 河野裕子，高野美紀子，竹村悦子，他．LC/MS/MSによる農産物中残留農薬一斉分析法の検討．福島県衛生研究所年報 2009；27：81-89